Zur Kenntnis der ultraroten Spektren von Neon und Wasserstoff

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hans Röder
aus Frankfurt am Main

1938

Ludwig Baum - Frankfurt a. M. - Reineckstraße 17/19

Referenten:

Prof. Dr. M. Czerny
Prof. Dr. M. Seddig

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zur Kenntnis der ultraroten Spektren von Neon und Wasserstoff.

Einleitung.

Während im kurzwelligen ultraroten Spektralbereich exakte Wellenlängenmessungen in fast sämtlichen Linienspektren durchgeführt sind, liegen im Bereich um 10 000 A nur sehr wenige und zum Teil noch recht unbefriedigende Messungen vor. Es fehlt vor allem eine hinreichende Anzahl genügend genau ausgemessener Linien, die sich jederzeit ohne allzu große experimentelle Schwierigkeiten gewinnen lassen, damit sie als Wellenlängennormalen zu benutzen sind.

Nachdem es gelungen ist, die photographische Platte durch Behandlung mit geeigneten, intensiven Sensibilisatoren – (Neocyanin, Xenocyanin und die Reihe der Carbocyanine) – auch für die ultrarote Strahlung bis über 12 000 A hinaus zu sensibilisieren 1) lassen sich auch in diesem Bereich die Spektren mit den üblichen Methoden photographisch erforschen. Mit der zunehmenden Empfindlichkeit der Ultrarotplatte tritt das Gitter wieder in den Vordergrund, da es im Gebiet großer Wellenlänge wegen seines größeren Auflösungsvermögens dem Prismenspektrographen überlegen ist. Man ist bei Wellenlängenmessungen auch nicht auf Normalen des gleichen Spektralbereichs angewiesen, sondern kann die Messung an Normalen anderer Ordnungen anschließen. Die längere Belichtungszeit wird bei der größeren Meßgenauigkeit gern in Kauf genommen.

I. Das ultrarote Neonspektrum.

1. Einführung.

Während das ultrarote Neonspektrum bis 9500 A durch die Arbeiten von Meißner 2), Paschen 3), Gremmer 4) und Meggers and Humphreys 5) bereits so gut durchforscht ist, daß die Neonlinien Normalen zweiter Ordnung wurden, befriedigt die im Bereich jenseits 10 000 A erzielte Meßgenauigkeit noch keineswegs.

Hardy 6), der als erster diesen Bereich in Angriff nahm, konnte bei seiner mit einem Plangitter und Thermoelement durchgeführten Durchmusterung 30 Linien zwischen 10 000 – 18 500 A finden. Rasmus-

1) Vgl. Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

sen 7) versuchte es unter Verwendung der mit den neuen Sensibilisatoren übersensibilisierten Photoplatte. Meggers and Humphreys 5) und später Meggers 8) konnten auf mit Ammoniak und Alkohol übersensibilisierten Eastman I–O und I–Z Platten, deren Empfindlichkeitsmaxima bei 9800 bezw. 10 900 A liegen, das Neonspektrum bis 13 000 A aufnehmen. Diese beiden Messungen zeigen aber beträchtliche Abweichungen gegeneinander und gegen die aus den Zuordnungen zu erwartenden Werte. Den Zuordnungen liegen dabei bis auf die $2s_i$-Terme die von Paschen 3) angegebenen Termwerte zugrunde. Besonders im Gebiet um 11 000 A zeigen sich erhebliche Abweichungen in den Kombinationen $2s_i - 4p_k$, die in den ν Werten zum Teil 0,2 cm^{-1} und mehr betragen, obwohl die erstmalig durch Gremmer (s. d.) aus den Kombinationen $2p_{10} - 2s_i$ bestimmten $2s_i$-Terme durch andere Kombinationen gut bestätigt sind. So stimmen z. B. die von Meggers im Gebiet jenseits von 11 000 A gemessenen Wellenlängen der Kombinationen $2p_k - 2s_i$ sehr gut mit den berechneten überein.

Neben einer exakten Ausmessung dieser Linien erschien es weiterhin lohnend, gerade im Bereich zwischen 10 000 – 11 000 A nach neuen Linien der Bergmannserien insbesondere der Kombinationen $3d_i - 6f_k$ zur Vervollständigung des Termschemas zu suchen, nachdem es Meggers gelungen war, einen noch nicht einzuordnenden 6f (?) Term = 3068,9 cm^{-1} aus zwei Kombinationen mit $3d_2$ und $3d_4$ zu finden.

2. Experimentelles.

a) Gesamtaufbau. Um bei der geplanten Ausmessung auch bis jetzt noch nicht gefundene Linien zu bekommen, mußte die Lichtstärke der Entladungsröhre und des Gitterspektrographen so weit wie irgendmöglich gesteigert werden.

Einen Ueberblick über den Gesamtaufbau gibt die beigegebene Abb. 1. Aus dem Vorratskolben (Ne) trat das bereits weitgehend spektralreine Neon [1]) über die beiden Reinigungsrohre (R) in das Entladungsrohr (E). Durch Zerstäuben von Magnesiumelektroden wurden die Verunreinigungen, besonders der wegen der Durchlässigkeit des Quarzes für Wasserstoff immer wieder auftretende Wasserstoff, aus dem Edelgas entfernt. Das gereinigte Gas, dessen Reinheit in einem besonderen Prüfrohr (P) überprüft wurde, wurde von einer Zirkulationspumpe (ZP) durch das Entladungsrohr gesogen und wieder in die Reinigungsrohre gedrückt. Vor und hinter der Zirkula-

1) Das Edelgas wurde freundlicherweise von der Griesogen, Autogen Verkaufsges. m. b. H., Frankfurt a. M.-Griesheim, kostenlos zur Verfügung gestellt.

tionspumpe waren Ausfriertaschen (A) eingebaut, in denen die von der Zirkulationspumpe herrührenden Quecksilberdämpfe niedergeschlagen wurden. Ebenso befand sich vor dem Mac Leod (McL) und hinter der Hauptpumpe (HP) je eine Ausfriertasche, damit auch von dort keine Quecksilberdämpfe in die Apparatur gelangen konnten.

An die Apparatur war noch ein Kolben mit Helium (He) angeschlossen, denn zum Justieren des Gitters und zum Einjustieren der Entladungsröhre wurde das sowohl im Sichtbaren als auch im Ultraroten (Heliumlinien 10829,1 und 10830,3 A) sehr lichtstarke Heliumspektrum verwandt. Es wurde auch zusammen mit Neon dem Wasserstoff für die Aufnahmen der ultraroten Linien $H_{3/6}$ und $H_{3/7}$ in geringen Spuren beigemengt.

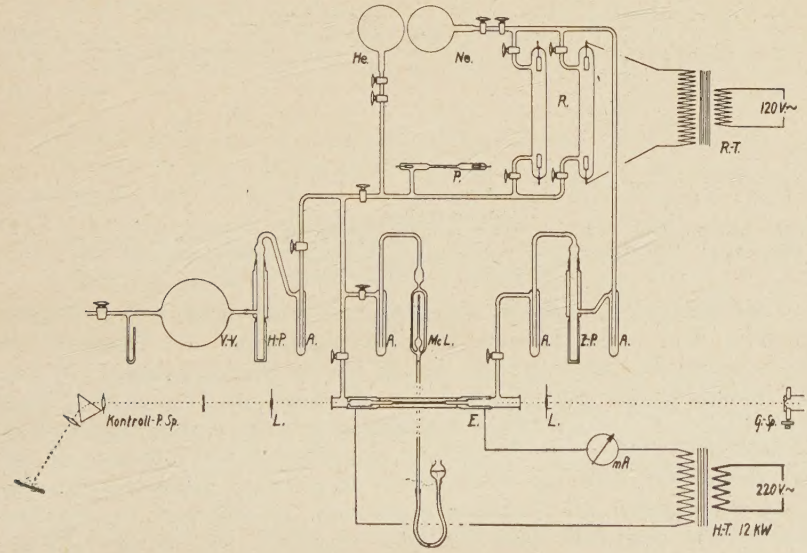

Abb. 1 Versuchsanordnung.
E Entladungsrohr, R Reinigungsrohre, ZP Zirkulationspumpe, GSp Gitterspektrograph, Kontroll-PSp.: kleiner Prismenspektrograph zur Kontrolle der Reinheit des Spektrums.

Die für die Entladung notwendige Hochspannung gab ein ölgekühlter 12 Kilowatt Transformator der AEG (HT 12 KW), der sekundär bei 3000 Volt 4 Amp. geben konnte. Die Zerstäubung in den Reinigungsrohren wurde durch einen leistungsfähigen 1:10 Transformator aufrechterhalten. Die Zerstäubung von stabförmigen Magnesiumelektroden (35 × 10 mm ∅) verlangt bei 8 mm Hg Druck etwa 100 mA.

b) Entladungsrohr. Das nach verschiedenen Versuchen entwickelte Entladungsrohr (s. Abb. 2) hatte eine wassergekühlte Quarzkapillare und wassergekühlte Aluminium-Hohlelektroden. In doppelwandige mit Schlauchansätzen versehene Messingzylinder (KM) waren Aluminiumzylinder (VE und HE) eingepaßt. Die vordere Elektrode war nach beiden Seiten vollkommen offen, die hintere war als Hohlelektrode ausgebildet. Sie hatte nach hinten eine nur wenige mm betragende Oeffnung, die es gerade noch ermöglichte, durch das fertig montierte Entladungsrohr hindurchzusehen.

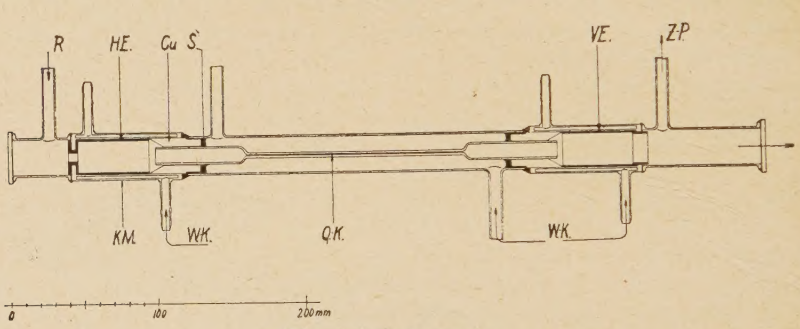

Abb. 2 Entladungsrohr.
QK Quarzkapillare, VE (HE) Vordere (Hintere) Elektrode, Cu Kupferzylinder, KM Kühlmantel, WK Zuleitungen der Wasserkühlung, S Siegellackring, ZP zur Zirkulationspumpe, R vom Reinigungsrohr.

Die Elektroden wurden durch trichterförmig ausgedrehte Kupferzylinder (Cu) abgeschlossen. Das Entladungsrohr aus Quarz führte durch deren Durchbohrung (12 mm ∅) in die Hohlelektroden (VE und HE) hinein. Es war auf 150 mm Länge als Kapillare vom ovalen Querschnitt 0,5 × 5 mm (2,5 – 3 mm²) ausgezogen [1]) und wurde durch einen Siegellackring (S) hochvakuumdicht abgedichtet. Der Kühlmantel war nur aufgekittet. Der zur Abdichtung notwendige Siegellackring isolierte gleichzeitig die Kupferzylinder vom Kühlwasser. Da das Entladungsrohr genau in diese Zylinder eingepaßt war, konnte der zur Abdichtung benutzte Siegellack nicht mit der Entladung in Berührung kommen. An die Kühlmäntel der Elektroden waren nach vorn bezw. hinten weite, etwa 80 mm lange und durch Planfenster abgeschlossene Glasrohre angekittet, von denen die Zuleitungen zur Zirkulationspumpe (ZP) und den Reinigungsrohren (R) führten.

Da, wie verschiedene Versuchsreihen ergaben, das Quarzrohr bei größeren Stromdichten für Wasserstoff durchlässig wurde [2]), bekam

1) Für die Herstellung der Quarzkapillare bin ich Herr Dr. L. Eckstein vom Phys. Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, Werk Griesheim, zu Dank verpflichtet.
2) Siehe auch Angaben der Heraeus Quarzglas G. m. b. H., Hanau a. Main.

es einen dünnen Lacküberzug. Für kleine Belastungen (200 – 300 mA) hat sich Schellack gut bewährt, größeren Belastungen konnte er nicht standhalten.

Durch das Rohr flossen durchschnittlich 800 mA. Die maximal zulässige Stromstärke war 1 Amp. Da die Kapillare nicht ganz gleichmäßig gezogen war, zog sich bei einem Druck über 4 mm Hg die Entladung auf den halben Querschnitt zusammen. Die Stromdichte betrug dann etwa 500 mA/mm² Querschnitt.

c) Gitteraufstellung. Es wurde die von Runge und Paschen 9) vorgeschlagene und von Hermann 10) und Meggers and Humphreys 5) bereits für Wellenlängenmessungen im ultraroten Spektralbereich benutzte Konkavgitteraufstellung für parallel einfallendes Licht gewählt. Diese Aufstellung ergibt in Richtung der Gitternormalen eine stigmatische Abbildung und fast die vierfache Lichtstärke der üblichen Gittermontierungen. Sie hat aber dafür nur ungefähr die halbe Dispersion.

Im Handbuch der Astrophysik geben Runge und Meißner 11) eine Theorie in erster Nährung. Wie man daraus ersieht, liegen die Verhältnisse hier nicht mehr so einfach wie beim Rowland'schen Kreis. Für jede einmal bestimmte Normalenrichtung erhält man eine besondere und nur für diesen Fall gültige Bildkurve. Da sich auch die Entfernung Gitter Kamera mit dem Einfallswinkel ändert, ist die Dispersion des Gitters und die Lichtstärke für jede dieser Bildkurven eine andere.

Das Konkavgitter des Frankfurter Physikalischen Instituts hat einen Krümmungsradius r = 305 cm und auf einer geteilten Fläche von 8,1 cm Breite und 5 cm Höhe 47202 Striche. Die Dispersion beträgt in der üblichen Aufstellung auf dem Rowland'schen Kreis in I Ordnung 5,6 A/mm.

Die Aufstellung wurde nun so gewählt, daß die lichtstärkste Ordnung, die I. Ordnung rechts, ausgenutzt wird. (s. Abb. 3). Damit sie im gesamten photographisch zu erforschenden ultraroten Spektralbereich zu gebrauchen war, wurde die Richtung der Normalen auf die Wellenlänge 10000 A festgelegt, und die Kamera für den Bereich von 7500–12000 A eingerichtet. Die Entfernung Gitter Kamera betrug in Richtung der Normalen 1682 mm. Zur Herstellung des parallelen Lichts diente ein durch Kathodenzerstäubung oberflächenversilberter Hohlspiegel mit einem Krümmungsradius von 3345 mm und 165 mm Durchmesser. Spalt, Spiegel und Gitter waren auf einer mit den Tragmauern des Hauses durch eingemauerte Eisenträger fest-

verbundenen Schieferplatte montiert. Die Kamera war mit einem freistehenden, schweren Steinsockel verschraubt. Diese Montierung hat sich gut bewährt, denn selbst bei einer 150stündigen Belichtung (Gitterspalt = 0,05 mm) konnte keine durch Erschütterungen hervorgerufene Unschärfe festgestellt werden.

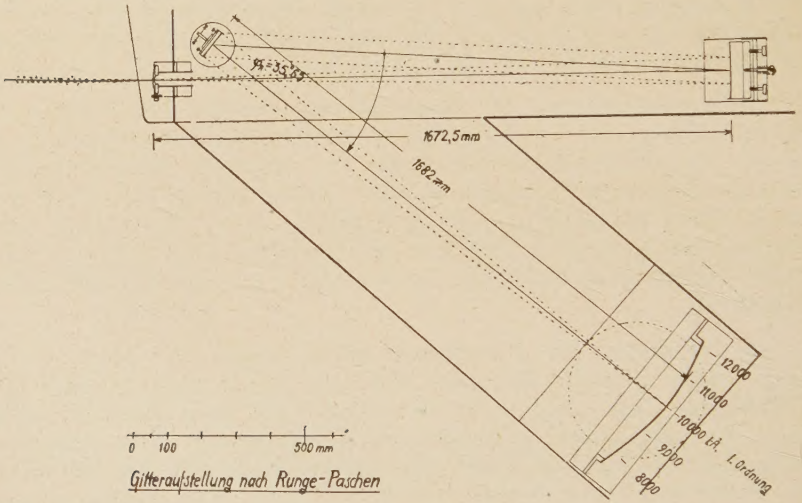

Abb. 3 Konkavgitteraufstellung.

Die mittlere Dispersion dieser Aufstellung betrug in I. Ordnung 10 A/mm. Die Aufnahmen umfassen einen Bereich von etwa 600 A I. Ordnung. Es standen also immer noch genügend Linien III. Ordnung, gegen die die Ausmessung erfolgte, in jedem Bereich zur Verfügung, um eine hinreichend genaue Korrektionskurve zwischen den äußersten Normalen jeder Aufnahme zu erhalten (s. auch Seite 8).

d) Experimentelle Einzelheiten. Das vordere Ende der Kapillare wurde mit einem Busch-Leukar Doppel-Anastigmat mit 190 mm Brennweite zweifach vergrößert auf den Spalt des Gitterspektrographen (SpG) abgebildet. Die Abbildung der bei 8–9 mm Hg Druck in der Hauptsache auf kleinen Querschnitt zusammengezogenen Entladung war etwa 4 mm hoch. Dieser Teil der Abbildung wurde für die Aufnahmen mit einem Ultrarotfilter abgedeckt. Es wurden dafür die Wratten Light Filters No. 70 a–(Contrast R) und No. 87 Infra-Red der Eastman Kodak Company verwandt. Die Bestimmung der Durchlässigkeiten beider Filter durch Aufnahme des Eisenspektrums ergab

abweichend von den Angaben der Eastman Kodak Company [1]) beachtliche Durchlässigkeiten im Ultraviolett. Dadurch wurden die zur Ausmessung benutzten Linien III. Ordnung gleichzeitig mit den auszumessenden aufgenommen; sie liegen im auszumessenden ultraroten Spektrum. Es war allerdings nötig, diese Linien III. Ordnung und die wegen der Durchlässigkeit des Filters No. 87 für grünes Licht auftretenden Linien II. Ordnung besonders zu kennzeichnen. Es wurde dafür das Spektrum noch einmal ohne Filter mit entsprechend kürzerer Belichtungszeit oberhalb und unterhalb des auszumessenden aufgenommen. Da das Gitter stigmatisch abbildet, liegen die Spektren scharf getrennt übereinander. Es war dadurch ohne Schwierigkeit möglich, einige anfangs auftretenden Verunreinigungen zu erkennen. Die Reinheit des Spektrums wurde gleichzeitig mit einem zweiten Spektrographen (Kontroll-PSp.), einem kleinen Prismenapparat, geprüft. Die hintere Elektrode war ja entsprechend gebaut. Die Ueberprüfung erstreckte sich dabei nicht nur auf die auf den Gitterspalt abgebildete Entladung in der Kapillare, sondern auch auf die in der Elektrode, um die aus dem Elektrodenmaterial kommenden Verunreinigungen zu erkennen. Neben Wasserstofflinien, insbesondere den Balmerlinien, traten anfangs Bogen- und Funkenlinien des Aluminiums auf. Sie ließen sich aber durch Druckänderung beseitigen, da sie durch Zerstäuben der Elektroden hervorgerufen waren. Der Wasserstoff ließ sich durch Zerstäuben von Magnesium vollkommen entfernen; selbst auf den 50 Stunden belichteten Aufnahmen sind die ultraroten Wasserstofflinien $H_{3'6}$ und $H_{3'7}$ nicht zu sehen. Da auch im „spektralreinen" Neon immer noch eine geringe Spur Helium vorhanden ist, enthalten sämtliche Aufnahmen die ultraroten Heliumlinien 10829,1 und 10830,3 A.

Für Aufnahmen jenseits von 10000 A hat die I. G. Farbenindustrie eine Spezialplatte, die Agfa Infrarotplatte 1050, entwickelt, die neben dem roten Empfindlichkeitsmaximum zwischen 10000 und 11000 A noch eine gute Blauempfindlichkeit aufweist. Für extrem große Intensitäten ist die Platte aber noch über 12000 A hinaus empfindlich.

Als günstiger Uebersensibilisator erwies sich ein Alkohol-Ammoniakbad :

50 ccm Alkohol
50 ccm dest. Wasser
5 ccm Ammoniak (rein, konzentriert).

---

1) Wratten Light Filters, Eastman Kodak Company, Rochester, New York, 1929.

Die Platten wurden etwa drei Minuten bei einer Temperatur von 12 °C bis max. 14 °C gebadet und dann schnell mit dem Fön (kalte Luft) getrocknet. Bei sorgfältiger Uebersenbilisierung konnte ungefähr die 6–8 fache Empfindlichkeit erreicht werden. Diese Empfindlichkeitssteigerung ging allerdings auf Kosten der Haltbarkeit.

Die Aufnahmen erfolgten erst nach mehrstündigem Betrieb der Entladungsröhre, die bei einem Druck von 8–9 mm Hg und bei etwas über 2000 Volt Betriebsspannung durchschnittlich mit 600–800 mA belastet wurde. Die aufgenommene Leistung war demnach durchschnittlich 1500 Watt, und die Stromdichte in der Kapillare etwa 500 mA/mm².

Die Belichtungszeiten schwanken zwischen 10 und 50 Stunden. Die lichtstärksten Linien (Intensitäten über 10 in Tab. 1) konnten schon in wenigen Stunden erhalten werden. Die in Tab. 1 zusammengestellten Linien wurden in etwa 15stündiger Belichtungszeit aufgenommen. Diese Aufnahmen enthalten mehr Linien als die mit einer Aufstellung auf dem Rowland'schen Kreis in 50stündigen Belichtungszeiten gewonnenen Aufnahmen. Eine Verdreifachung der Belichtungszeit auf 50 Stunden ergab dann in der Hauptsache nur noch die in Tab. 3 zusammengestellten, zum Teil nur sehr lichtschwachen Linien, die sich nicht in das seitherige Termschema des Ne I einordnen lassen.

3. Auswertung und Ergebnisse.

Die Aufnahmen wurden mit einem Abbeschen Komparator der Firma Zeiss ausgemessen. Zur Berechnung der Wellenlängen wurde zwischen den äußersten Normalen jeder Aufnahme zunächst linear interpoliert und dann die so erhaltenen Wellenlängen mit Hilfe der aus den Zwischennormalen gewonnenen Korrektionskurve korrigiert. Der dabei durch Anschluß an Neonlinien III. Ordnung herrührende Fehler, der etwa 0,02 A betragen dürfte, da $d\lambda_{\text{I. Ordnung}} = 3 \times d\lambda_{\text{III. Ordnung}}$ ist, ist kleiner als die bei einer Spaltbreite von 0,05 mm zu erwartende Genauigkeit. Ein Anschluß an Eisennormalen bringt darum auch keine größere Genauigkeit. Ebenso ist der durch Umrechnung von λ_{Luft} auf $\lambda_{\text{Vak.}}$ mit einem konstanten Brechungsexponenten $n = 1{,}000273$ entstehende Fehler zu vernachlässigen. Dieser mittlere Wert für n ergibt sich aus der von Meggers und Peters 12) für Wellenlängen über 1μ angegebenen Dispersionsformel. Die in vorliegender Messung erreichte Genauigkeit kann mit ± 0,05 A angegeben werden; sie wird bei einigen Linien sogar größer sein. Bei

Linien, bei denen diese Genauigkeit nicht erreicht werden konnte, ist dies besonders vermerkt (s. Fußnoten zu Tab. 1 und 3). So stören z. B. die Rowland'schen Gittergeister der lichtstärksten Linien, die bis zum 5. Geist rechts und links auftreten.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf Internationale Ångströmeinheiten (I.A.); sie sind aus mindestens zwei, zum Teil aus vier verschiedenen Aufnahmen gemittelt.

In Tab. 1 ist das gesamte von mir ausgemessene ultrarote Neonspektrum zwischen 10 000 und 12 000 A zusammengestellt, soweit sich die Linien in das bestehende Termschema einordnen lassen oder auch durch Arbeiten anderer Beobachter bestätigt sind. Die in der ersten Spalte angegebenen Intensitäten sind nach einer sämtliche Linien enthaltenden Aufnahme geschätzt. (Die Linien mit einer Intensität von 100 und mehr sind von Rowland'schen Gittergeistern begleitet). Spalte 2 enthält die gemessenen Wellenlängen in Luft; Spalte 3 die daraus berechneten Wellenzahlen des Vakuums. Spalte 4 bringt die aus den Zuordnungen berechneten Wellenzahlen. Der Berechnung liegen dabei bis auf die Werte der $2s_i$-Terme die von Paschen 3) angegebenen Termwerte zugrunde. Die Terme sind in der von Paschen eingeführten Weise bezeichnet. Die Werte für die Terme $2s_3$, $2s_4$ und $2s_5$ sind der Arbeit von Gremmer 4) entnommen. Für $2s_2$ ist der von Meggers and Humphreys 5) verbesserte Termwert gesetzt, der den Beobachtungen besser entspricht. Der von Gremmer aus den Kombinationen $2p_{10} - 2s_2$ berechnete Wert entspricht auch seinen übrigen Zuordnungen $2s_2 - np_1$ (n = 5, 6, 7, 8) nur sehr schlecht, während der von Meggers and Humphreys angegebene Wert auch in diesen Kombinationen in guter Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten steht.

Da diese Termwerte durch eine große Anzahl von Kombinationen in den anderen Spektralbereichen bestätigt sind, können sie zur Beurteilung der Meßgenauigkeit vorliegender Arbeit herangezogen werden.

In Spalte 6 und 7 stehen zum Vergleich die von Meggers and Humphreys und Meggers angegebenen Wellenlängen und Intensitäten. Die bei den Intensitäten auftretenden Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die Empfindlichkeitsmaxima der in den verschiedenen Arbeiten benutzten Platten bei anderen Wellenlängen liegen.

Tabelle 1.

1 Int.	2 λ_{Luft}	3 $\nu_{\text{Vak.}}$ beob.	4 $\nu_{\text{Vak.}}$ ber.	5 Komb.	6 Int.	M. + H.	7 Int.	M.
10	11789,83 [1])	8479,57	8479,54	$2p_7 - 2s_5$			10	11789,93
50	11788,79 [1])	8480,3	8480,12	$2p_6 - 2s_4$	3	11788,90	50	11789,11
50	11766,65 [1])	8496,2	8496,13	$2p_2 - 2s_2$	4	11766,9	60	11766,87
10	11687,99	8553,46	8553,485	$2p_1 - 3d_5$	1	11688,1	10	11688,08
80	11614,14	8607,84	8607,87	$2p_5 - 2s_3$	3	11614,20	80	11614,18
30	11601,58	8617,16	8617,15	$2p_3 - 2s_2$		–	25	11601,62
50	11536,42	8665,83	8665,865	$2p_1 - 3d_2$	2	11536,35	50	11536,41
80	11525,04	8674,39	8674,38	$2p_7 - 2s_4$	4	11525,10	90	11525,11
100	11522,79	8676,08	8676,07	$2p_4 - 2s_2$	8	11522,83	150	11522,82
80	11409,21	8762,46	8762,47	$2p_5 - 2s_2$	4	11409,27	100	11409,24
80	11390,39	8776,93	8776,92	$2p_8 - 2s_5$	5	11390,50	110	11390,53
4	11366,60	8795,30	8795,32	$2s_4 - 4p_8$		–	3	11366,80
1	11333,61	8820,91	8820,97	$2s_2 - 4p_5$		–	3	11333,60
1	11329,50	8824,11	8824,12	$2s_2 - 4p_2$		–	1	11329,56
			8843,66	$2s_4 - 4p_7$		–	2	11304,47
10u	11303,88	8844,11	8844,22	$2s_2 - 4p_4$		–	5	11303,96
2u	11298,23	8848,52	8848,38	$2s_5 - 4p_{10}$		–	1	11298,45
3u	11292,82	8852,77	8852,76	$2s_4 - 4p_6$		–	2	11293,00
150	11177,49	8944,11	8944,10	$2p_9 - 2s_5$	15	11177,51	300	11177,59
10	11160,08	8958,06	8958,02	$2s_5 - 4p_9$		–	10	11160,29

Tabelle 1. (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6		7	
Int.	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$ beob.	$\nu_{Vak.}$	Komb.	Int.	M. + H.	Int.	M.
150	11143,06	8971,75	8971,76	$2p_8 - 2s_4$	30	11143,04	300	11143,09
3	11138,32	8975,56	8975,57	$2s_3 - 4p_5$		–	4	11138,55
3	11134,36	8978,75	8978,72	$2s_3 - 4p_2$		–	4	11134,62
4	11120,20	8990,19	8990,16	$2s_5 - 4p_8$	1	11120,3	5	11120,37
2	11060,67	9038,57	9038,50	$2s_5 - 4p_7$		–	2	11060,88
10	11049,66	9047,58	9047,60	$2s_5 - 4p_6$	3	11049,6	20	11049,80
8	11043,85	9052,34	9052,42	$2s_2 - 4p_1$	2	11044,1	15	11044,06
8	11020,73	9071,33	9071,32	$2s_4 - 4p_3$	2	11020,8	10	11020,93
1	10959,80	9121,76				–	1	10959,6
2	10891,20	9179,22	9179,15	$3d_1' - 6Y$		–	2	10891,23
3	10889,23	9180,88	9180,92	$3d_1'' - 6Y$		–		–
4u	10888,19 [2]	9181,75	9181,59	$3d_1' - 6Z$	3	10888,4	8	10888,53
2u	10886,19 [2]	9183,44	9183,36	$3d_1'' - 6Z$	2	10886,1	5	10886,35
100	10844,54	9218,71	9218,72	$2p_6 - 2s_2$	200	10844,47	200	10844,54
4	10838,39	9223,95				–	3	10838,30
6u	10819,88	9239,72	9239,92	$3s_1'' - 6U$	2	10819,9	5	10819,95
4u	10815,05 [2]	9243,85	9243,90	$3d_2 - 6Y$	1	10814,7	4	10814,83
8	10808,26	9249,66	9249,68	$3s_1''' - 6U$	2	10808,1	7	10808,22
8	10806,42	9251,23	9251,24	$3s_1'''' - 6U$	2	10806,3	5	10806,43
100	10798,08	9258,38	9258,38	$2p_7 - 2s_3$	100	10798,02	150	10798,12

Tabelle 1. (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6		7	
Int.	λ_{Luft}	$\nu_{Vak.}$ beob.	$\nu_{Vak.}$ ber.	Komb.	Int.	M. + H.	Int.	M.
10	10766,14	9285,85	9285,88	$3d_1' - 6W$	3	10766,03	10	10766,15
20	10764,04	9287,66	9287,68	$3d_1'' - 6W$	4	10763,98	12	10764,09
2	10760,32	9290,87	9290,86	$3d_4 - 6Z$	?	10760,4	1	10760,34
3	10758,21	9292,69	9292,69	$3d_4' - 6Z$	?	10758,2	2	10758,28
100	10620,55	9413,13	9412,98	$2p_7 - 2s_2$	30	10620,63	40	10620,70
300	10562,45	9464,92	9464,94	$2p_1 - 3s_1'$	300	10562,38	200	10562,43
1	10457,79	9559,64	9559,58	$2s_4 - 4p_5$		–		–
1	10454,36	9562,77	9562,73	$2s_4 - 4p_2$		–		–
10	10432,47	9582,84	9582,82	$2s_4 - 4p_4$	3	10432,53		–
100	10295,40	9710,41	9710,36	$2p_8 - 2s_2$	80	10295,40		–
10	10245,60	9757,61	9757,56	$2s_5 - 4p_2$	7	10245,70		–
3	10224,51	9777,74	9777,66	$2s_5 - 4p_4$	2	10224,6		–
2	10210,65	9791,01	9791,03	$2s_4 - 4p_1$	2	10210,73		–
1	10038,85	9958,57	9958,47	$3d_1' - 6U$	2	10038,9		–
1	10037,06	9960,36	9960,24	$3d_1'' - 6U$	2	10037,1		–
1	10008,60	9988,67	9988,68	$3d_1' - 7Y$	4	10008,55		–
6	10007,34	9989,94	9989,94	$3d_1' - 7Z$	30	10007,31		–
2	10005,51	9991,76	9991,71	$3d_1'' - 7Z$	20	10005,54		

1) ungenau, da mangels Normale Korrektionskurve extrapoliert werden mußte.
2) Unschärfe durch Rowland'sche Gittergeister.
M. + H. = Meggers and Humphreys, M. = Meggers.

Wie ein Vergleich der Spalten 3 und 4 der Tab. 1 zeigt, ist bei den lichtstarken Linien der Kombinationen $2s_i - 4p_k$ und $2p_k - 2s_i$ die Uebereinstimmung der beobachteten Werte mit den aus den Zuordnungen zu erwartenden recht gut. So ergeben sich auch in den Kombinationen $2s_i - 4p_k$, die, wie eingangs schon erwähnt, bei Meggers zum Teil Abweichungen bis 0,2 cm^{-1} und mehr zeigen, bis auf die Linien 11303,88 11298,23 A gute Uebereinstimmungen. Bei diesen beiden Linien sind die Abweichungen allerdings immer noch größer als 0,1 cm^{-1}. Nachdem durch die vorliegende Arbeit auch die beiden Linien $2s_4 - 4p_5$ und $2s_4 - 4p_2$ gefunden wurden, ist diese Kombination mit einer für das Ultrarot recht befriedigenden Genauigkeit ausgemessen.

In den Bergmannserien treten fast noch durchweg erhebliche Abweichungen auf, die auf der noch ungenügenden Kenntnis der f-Terme beruhen dürften. Die 6f-Terme wurden von Meggers and Humphreys aus ihrer noch recht ungenauen Ausmessung bestimmt. Schon die bessere Messung von Meggers verlangt eine Korrektur dieser Werte. Den in Tab. 1 angegebenen Kombinationen $3d_i - nf_k$ liegen die folgenden nf_k-Terme zugrunde.

Tabelle 2.

6Y	3048,90	7Y	2239,39	j = 2
6Z	3046,46	7Z	2238,11	3
6W	2942,18			2
6U	2269,58			2

Eine vollständige Termtabelle findet sich bei Meggers and Humphreys (RP 540, 436, 1933).

Die hier vorgenommene Aenderung des Termwertes 6Y von 3048,71 auf 3048,90 cm^{-1} erscheint mir gerechtfertigt, da der neue Wert auch den von Meggers gemessenen Wellenlängen besser entspricht. Es konnten 2 weitere Kombinationen dieses Terms mit $3d_1'$ und $3d_1''$ gefunden werden. Der 6Z-Term, der bei Meggers and Humphreys mit 3046,4 cm^{-1} angegeben ist, wurde auf 3046,46 ergänzt. Dieser Wert ist durch zwei Kombinationen mit $3d_4$ und $3d_4'$ gut bestätigt. Zwei weitere Kombinationen mit $3d_1'$ und $3d_1''$ können leider nicht zu einer Beurteilung herangezogen werden, da die zugehörigen Linien durch Rowland'sche Gittergeister gestört sind. Der 6X-Term = 3053,59 tritt nicht auf, ebenso kann der von Meggers gemutmaßte Term 3068,9 nur in einer Kombination bestätigt werden, obgleich die zu erwartenden Linien noch im Empfindlichkeitsmaximum der Agfaplatte liegen. Die

von mir angegebenen Intensitäten sind in dem fraglichen Bereich durchweg größer als die der anderen Beobachter. Der 6U-Term, der einer Termfolge angehört, die zur Grenze -780 cm^{-1} konvergiert, wurde unverändert übernommen, da dieser Wert in den Kombinationen $3s_1''' - 6U$ und $3s_1'''' - 6U$ in guter Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten steht. Der Term 6W = 2942,18 fällt erheblich aus dem Termschema heraus. Während der 4 W – Term sich nur wenig von dem 4Y-Term unterscheidet, differieren die 6W, 7W, 8W und 9W-Terme gegen die nY-Terme zum Teil um über 100 cm^{-1}. Die Abweichungen gegen die nY-Terme sind

für n =	4	5	6	7	8	9
	22		106,7	107,2	85,6	122 cm^{-1}

Diese Folge konvergiert in diesem Aufbau weder zur Grenze Null, – die Werte sind um einen konstanten Faktor zu klein, – noch zur Grenze -780 cm^{-1}. Auch in den anderen Edelgasspektren unterscheiden sich die größten nf_k-Terme von den kleinsten nur um etwa 20 cm^{-1}, ja selbst in den nd_i-Termfolgen treten schon keine derartig großen Differenzen mehr auf. Es muß darum einer eingehenden kritischen Untersuchung vorbehalten bleiben, die Realität und Einordnung dieser Terme in das Ne I Spektrum noch näher zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurde auch ein möglicher Termwert 3003,05, der sich aus zwei Kombinationen mit $3d_2$ und $3d_3$ errechnen läßt, nicht in vorstehende Tab. 2 aufgenommen. Die zugehörigen Linien sind in der Tab. 3 mit den übrigen, nicht einzuordnenden Linien zusammengestellt. Da es sich bei den dort angeführten Linien zum Teil um recht lichtschwache oder in ihrer Wellenlänge noch ungenau bestimmte Linien handelt, können sie noch nicht zur Berechnung neuer Termwerte benutzt werden, auch wenn sich diese in der Größenordnung der bestehenden 6f-Terme ergeben. Es ist ja auch nicht sicher, ob sämtliche nicht eingeordneten Linien dem Neon I zuzuordnen sind, auch wenn die Vergleichsspektren II. und III. Ordnung keine Fremdlinien zeigen. Die Vergleichsspektren waren aber nicht so stark belichtet wie das Spektrum I. Ordnung, die Linien könnten demnach immer noch von Verunreinigungen aus den Elektroden, insbesondere von Kupfer herrühren. Lyman'sche Geister treten nicht auf, denn selbst die vorher berechneten Geister der stärksten roten Neonlinien konnten nicht festgestellt werden [1]).

1) Die Gitterfaktoren zur Berechnung der Lyman'schen Geister des hier benutzten Konkavgitters sind von K. W. Meißner bestimmt worden.

Tabelle 3.

Int.	λ Luft	ν Vak.	Int.	λ Luft	ν Vak.
1	11286,4	8857,80	10u	10690,70	9351,37 [1]
0	11225,98	8905,48	0	10688,70	9353,12
0	11145,98	8969,40	2	10684,81	9356,53
1	10848,4	9222,58	4	10682,73	9358,35
6	10786,41	9268,40	2	10584,96	9444,79
1	10779,5	9274,34	0	10536,15	9488,54
2	10761,61	9298,75	0	10477,87	9541,32
1	10749,70	9300,05	10	10469,91	9548,56
0	10730,95	9316,30	1	10467,10	9551,14
2	10729,52	9317,54	1	10371,10	9639,55
0	10727,54	9319,26	1	10332,66	9675,41
0	10725,61	9320,93	1	10267,89	9736,43
0	10719,1	9326,59	1	10163,17	9836,76
0	10718,08	9327,48	1+	10123,79	9875,02
0	10716,89	9328,52	1	10051,87	9945,67
2	10707,00	9337,14	1	10033,98	9963,41
0	10692,88	9349,47			

[1]) unscharfe Liniengruppe

Da die Arbeiten von Meggers and Humphreys und Meggers schon verschiedentlich zu Vergleichen herangezogen wurden, bringt die folgende Tabelle 4 noch einige kleine Berichtigungen, die in den Veröffentlichungen dieser Beobachter anzubringen sind.

Tabelle 4.

Int.	λ Luft	Komb.		
(1)	18430	$3s_1'' - 4V$	anstatt	$3s_1''' - 4V$ [1])
4	11120,20	$2s_5 - 4p_8$	anstatt	$2s_2 - 4p_8$
6	10780,57	$3d_3 - 6Y$	anstatt	$3d_3 - 7Y$ [2])

[1]) gemessen von Hardy 6), eingeordnet von Meggers and Humphreys.
[2]) diese Linie konnte nicht gefunden werden, da sie mit der Linie III. Ordnung 3593,519 (in I. Ordnung 10780,55 A) zusammenfällt.

II. Ergänzung der Paschenserie des Wasserstoffs.

Bei seinen Arbeiten über die ultraroten Spektren verschiedener Elemente ist es Paschen 13) gelungen, die beiden ersten Glieder einer Wasserstoffserie vom Typus:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 109677{,}7 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad m = 4, 5, 6, \ldots$$

zu finden.

In der Folgezeit wurden nun verschiedene Versuche gemacht, die anschließenden höheren Glieder dieser – nach Paschen benannten – Wasserstoffserie aufzufinden 14), 15), 16). Die dabei erzielten Meßgenauigkeiten waren allerdings gering, da z. B. Poetker 15) noch mit einer Spaltbreite von 0,2 mm arbeiten mußte, um wenigstens mit 60stündigen Belichtungszeiten auszukommen.

Es wurde nun der Versuch gemacht mit der oben beschriebenen Gitteraufstellung und unter Verwendung der im Alkohol-Ammoniakbad übersensibilisierten Ultrarotplatte Agfa 1050, die beiden Glieder im Bereich über 10000 A, $H_{3/6}$ und $H_{3/7}$, auszumessen.

Als Entladungsrohr wurde die bereits zu den Neonaufnahmen (siehe Seite 4) entwickelte, wassergekühlte Quarzröhre benutzt. Das 3. Glied der Serie ($H_{3/6}$) konnte bei breitem Spalt (0,1 mm) und etwa 250–300 mA Belastung bei 0,2 mm Hg Druck schon in 3stündiger Belichtungszeit aufgenommen werden. Die ausgemessenen Aufnahmen erfolgten mit einem Wasserstoff-Neon-Heliumgemisch unter dauernder Kontrollbeobachtung der Balmerserie in einem zweiten Spektralapparat (siehe Abb. 1). Die Balmerserie war in diesem Gemisch bei einem Druck von einigen mm Hg sehr gut angeregt; das zweite Wasserstoffspektrum trat dagegen ganz zurück. Bei einer Belastung mit 600–800 mA (Betriebsspannung etwas über 2000 Volt) wurde 10 bis 15 Stunden belichtet. Die Spaltbreite war dabei 0,05 mm. Die Wasserstofflinien wurden gegen Neonlinien III. Ordnung ausgemessen, die gleichzeitig mit aufgenommen waren, da ja dem Wasserstoff in geringen Spuren Neon beigemengt war. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 5.

	λ_{Luft}	$\nu_{\text{Vak.}}$	$\nu_{\text{Vak.}}$ ber.
$H_{3/6}$	10938,07	9139,88	9139,81
$H_{3/7}$	10049,47	9948,06	9948,09

Die folgende Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der jetzt vorliegenden Messungen. In der Spalte λ_{Luft} ber. stehen die aus der Serienformel berechneten Wellenlängen in Luft.

Tabelle 6.

	λ Luft ber.	Paschen.	Brackett.	Poetker.	Johansen	eig. Mess.
$H_{3/4}$		18751,3				
$H_{3/5}$		12817,6				
$H_{3/6}$	10938,15		10900			10938,07
$H_{3/7}$	10049,44		10100	10049,8		10049,47
$H_{3/8}$			9500	9546,2		
$H_{3/9}$				9229,7	9229,8	

Für Wellenlängen höherer Glieder siehe die Veröffentlichung von Johansen 16).

III. Zusammenfassung.

Mit einem in der Aufstellung von Runge und Paschen für parallel einfallendes Licht montierten Konkavgitter wurden unter Verwendung der Agfa-Infrarotplatte 1050 Wellenlängenmessungen zwischen 10000 – 12000 A an Neon und Wasserstoff durchgeführt.

Das für die Aufnahmen entwickelte Entladungsrohr hatte eine wassergekühlte Quarzkapillare und wassergekühlte Aluminiumhohlelektroden. Die aufgenommene Leistung betrug etwa 1500 Watt; die Stromdichte in der Kapillare betrug dabei 500 mA/mm² Querschnitt.

Die an Neonlinien III. Ordnung angeschlossene Ausmessung ergab für Neon für die lichtstarken Linien der Kombinationen $2s_i - 4p_k$ und $2p_k - 2s_i$ eine recht zufriedenstellende Genauigkeit und gute Uebereinstimmung mit den aus den Zuordnungen zu erwartenden Werten. So ergaben sich auch in den Kombinationen, die bei Meggers noch Abweichungen bis 0,2 cm^{-1} zeigen, gute Uebereinstimmungen. Es besteht so die Möglichkeit, diese ultraroten Neonlinien als vorläufige Wellenlängennormalen zu benutzen, denn sie lassen sich in jedem größeren Geißlerrohr mit genügender Intensität erzeugen. Die Kombinationen $2s_i - 4p_k$ konnten durch das Auffinden der beiden noch fehlenden Glieder vervollständigt werden. In den Bergmannserien zeigen sich dagegen noch erhebliche Abweichungen, die auf der noch ungenügenden Kenntnis der f-Terme

beruhen dürften. Es ließen sich nur zwei neue Kombinationen – $3d_1'$ – 6Y und $3d_1''$ – 6Y – dem seitherigen Termschema einordnen. Zwei von Meggers und Humphreys angegebene Termwerte wurden verbessert. Neben 57 eingeordneten Linien wurden noch 33 Linien ausgemessen, die sich nicht in das bestehende Termschema einordnen lassen. Es ergeben sich zwar noch einige Kombinationen mit fraglichen Termen in der Größenordnung der angegebenen 6f-Terme; da es sich aber nur um ganz lichtschwache oder in ihrer Wellenlänge noch ungenau bestimmte Linien handelt, würden diese Zuordnungen eine nicht genügend begründete Aenderung des bestehenden Termschemas bedingen.

Im Wasserstoff wurden die bisher nur sehr ungenau bekannten Glieder H_{376} und H_{377} der Paschenserie gegen Neonlinien III. Ordnung ausgemessen.

Literaturverzeichnis.

1) Veröffentlichung des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A. G.
J. Eggert, Bd. IV, S. 101, 1935.
W. Dieterle und O. Riester, Bd. V, S. 219, 1937.
C. E. Kenneth Mees, Journ. Opt. Soc. Am. 25, S. 80, 1935.
2) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) 51, S. 115, 1916.
K. W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) 58, S. 333, 1919.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) 60, 405, 1919; 63, 202, 1920.
4) W. Gremmer, ZS. für Phys. 50, 716, 1928.
5) W. F. Meggers and C. J. Humphreys, Bur. of Stand. Journ. of Research 10, 427, 1933, RP 540.
6) J. D. Hardy, Phys. Rev. (2) 38, 2162, 1931.
7) E. Rasmussen, Diss. Kopenhagen 1932.
8) W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Research 14, 487, 1935, RP 781, (s. Zeeman Verh. 1935, 190).
9) C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. 61, 641, 1897.
10) H. Hermann, Ann. d. Phys. 16, 684, 1905.
11) Handbuch der Astrophysik Bd. 1, 1. Teil, Kap. 3, S. 242 ff.
12) W. F. Meggers and C. G. Peters, Bull. Bur. of Stand. 14, 697, 1917.
13) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) 27, 537, 1908.
14) F. S. Brackett, Astrophys. Journal 56, 158, 1923.
15) A. H. Poetker, Phys. Rev. (2) 30, 418, 1927.
16) B. Johansen, Naturw. 23, 866, 1935.

Die Arbeit wurde im Jahre 1936 und Frühjahr 1937 am Physikalischen Institut der Johann Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main durchgeführt. Herrn Prof. Dr. K. W. Meißner danke ich für seine Anregung und Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Herrn Prof Dr. M. Czerny bin ich für manchen wertvollen Rat und Hinweis bei der Abfassung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 26. Nov. 1911 wurde ich als Sohn des Postassistenten Joh. Lud. Röder und seiner Ehefrau Eva-Maria geb. Zeilein zu Frankfurt am Main geboren. Nach dreijährigem Besuch der Grundschule kam ich in die Adlerflychtschule, Deutsche Oberschule zu Frankfurt am Main, an der ich Ostern 1931 die Reifeprüfung ablegte. Mit dem Sommer-Semester 1931 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main das Studium der Physik, Reinen und Angewandten Mathematik und Geographie. Die zur Vorlage dieser Dissertation notwendigen experimentellen Arbeiten wurden unter Herrn Prof. Dr. K. W. Meißner durchgeführt und im Sommer 1937 abgeschlossen.

Hans Röder.